

4

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-070535

(43)Date of publication of application : 23.03.1993

---

(51)Int.Cl. C08F299/06  
C08G 18/67  
C08L 75/16

---

(21)Application number : 03-231717

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

(22)Date of filing : 11.09.1991

(72)Inventor : ICHINOSE EIJU  
ABE YOICHI  
ISHIKAWA HIDENORI

---

(54) ULTRAVIOLET-CURABLE RESIN COMPOSITION

---

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resin composition which is excellent especially in curability and can give a film excellent in scuffing and light resistances.

CONSTITUTION: The title composition comprises a specified polycarbonate urethane acrylate obtained by reacting a vinyl monomer containing a (meth)acryloyl group and a hydroxyl group (e.g. 2-hydroxyethyl (meth)acrylate) with a polycarbonate diol (e.g. a reaction product of a diaryl carbonate or a dialkyl carbonate with a polyol) and a polyisocyanate having an isocyanurate structure and a compound containing a (meth)acryloyl group and a group which forms a free radical when irradiated with light (modified photoinitiator).

---

LEGAL STATUS

---

[Date of request for examination] 04.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3141437

[Date of registration] 22.12.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-70535

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/06	MR X	7442-4 J		
C 0 8 G 18/67	N F A	8620-4 J		
C 0 8 L 75/16	N F Z	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数11(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平3-231717	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成3年(1991)9月11日	(72)発明者	一ノ瀬 栄寿 千葉県市原市辰巳台西3-12
		(72)発明者	阿部 庸一 千葉県市原市君塚5-23-8-201
		(72)発明者	石川 英宜 千葉県市原市若宮6-5-4
		(74)代理人	弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 紫外線硬化型樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどで代表される、(メタ)アクリロイル基・水酸基併有ビニルモノマーと；ジアリールカーボネート類ないしはジアルキルカーボネート類とポリオール類との反応物で代表されるポリカーボネートジオールと；イソシアヌレート構造を有するポイソシアネートを反応させて得られる特定のポリカーボネート系ウレタンアクリレートと、(メタ)アクリロイル基および光によりラジカルを発生する基を併有する化合物(変性光開始剤)とを含有する、紫外線硬化型樹脂組成物。

【効果】本発明の樹脂組成物は、とりわけ、硬化性に優れるし、耐擦傷性ならびに耐光性などにも優れる塗膜を与えるものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一分子中に少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基と水酸基とを併せ有する化合物(a-1)と、300~3,000なる分子量を有するポリカーボネートジオール(a-2)と、イソシアヌレート構造を有するポリイソシアネート(a-3)とを反応させて得られる樹脂(A)と、(メタ)アクリロイル基と光によりラジカルを発生する基とを併せ有する化合物(B)とを、必須成分として含有することを特徴とする、紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項2】一分子中に少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基と水酸基とを併せ有する化合物(a-1)と、300~3,000なる分子量を有するポリカーボネートジオール(a-2)と、イソシアヌレート構造を有するポリイソシアネート(a-3)とを反応させて得られる樹脂(A)と、(メタ)アクリロイル基と光によりラジカルを発生する基とを併せ有する化合物(B)と、反応性希釈剤(C)とを、必須成分として含有することを特徴とする、紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項3】前記した一分子中に少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基と水酸基とを併せ有する化合物(a-1)と、300~3,000なる分子量を有するポリカーボネートジオール(a-2)と、イソシアヌレート構造を有するポリイソシアネート(a-3)とを反応させて得られる樹脂(A)の30~95部と、前記した(メタ)アクリロイル基と光によりラジカルを発生する基とを併せ有する化合物(B)の1から20部と、反応性希釈剤(C)の0~70部とを、必須成分として含有する、請求項1または2に記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項4】前記した樹脂(A)が、前記ポリカーボネートジオール(a-2)として、とくに、脂環族環状構造を有する化合物を用いたものである、請求項1~3のいずれか一つに記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項5】前記した樹脂(A)が、前記イソシアヌレート構造を有するポリイソシアネート(a-3)として、とくに、ヘキサメチレンジイソシアネートから誘導される化合物を用いたものである、請求項1~3のいずれか一つに記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項6】前記した(メタ)アクリロイル基と光によりラジカルを発生する基とを併せ有する化合物(B)が、4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトンである、請求項1~3のいずれか一つに記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項7】前記した(メタ)アクリロイル基と光によりラジカルを発生する基とを併せ有する化合物(B)が、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトンから誘導された化合物である、請求項1~3のいずれか一つに記載の紫外線硬化

型樹脂組成物。

【請求項8】前記した(メタ)アクリロイル基と光によりラジカルを発生する基とを併せ有する化合物(B)が、水酸基と(メタ)アクリロイル(オキシ)基とを併せ有する化合物と、前記4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトンと、ポリイソシアネートとを反応させて得られるものである、請求項1~3のいずれか一つに記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項9】前記した(メタ)アクリロイル基と光によりラジカルを発生する基とを併せ有する化合物(B)が、水酸基と(メタ)アクリロイル(オキシ)基とを併せ有する化合物と、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトンと、ポリイソシアネートと、ヒドロキシアルキル変性ポリシロキサンとの反応によって得られるものである、請求項1~3のいずれか一つに記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項10】前記した反応性希釈剤(C)が、該希釈剤(C)中の20%以上を、脂肪族環状構造を有する単官能(メタ)アクリレートが占めているものである、請求項2または3に記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項11】前記した反応性希釈剤(C)が、前記脂肪族環状構造を有する単官能(メタ)アクリレートとして、とくに、イソボルニル(メタ)アクリレートを用いるものである、請求項2、3または10に記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規にして有用なる紫外線硬化型樹脂組成物に関する。さらに詳細には、本発明は必須の成分として、特定のウレタンアクリレートを含んで成る、とりわけ、硬化性、樹脂硬化後の耐擦傷性、耐汚染性、屈曲性ならびに耐候性(耐光性)などに優れる紫外線硬化型樹脂組成物に関する。

【0002】そして、本発明の樹脂組成物は、一般塗料や表面処理剤などとして、紙、木工、プラスチックまたは金属をはじめ、その他の有機ないしは無機材料用に、極めて有用性の高いものである。

## 【0003】

【従来の技術】近年、活性エネルギー線硬化型樹脂は、特に、紫外線硬化型樹脂として、塗料などの表面処理剤をはじめ、広く利用されるようになった。

【0004】これは、従来の硬化方法と比べて、格段に速い硬化性を有し、非加熱硬化型で、無溶剤化が可能であって、しかも、ラインの省スペース化が果たし得ることと相俟って、硬化に必要なエネルギー効率が良いことなどの、多くの利点を持っている為である。

【0005】こういった活性エネルギー線硬化型樹脂としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -二重結合(重合性不飽和結合)を有する樹脂系が使用されており、具体的には、ポリエステル

(メタ) アクリレート、不飽和ポリエステル、ポリエーテル(メタ) アクリレート、ポリウレタン(メタ) アクリレートなどが、代表例として挙げられよう。

【0006】ところで、現在までの活性エネルギー線硬化型樹脂系は、とかく、硬化膜が硬いものの設計に対しては向いており、代表例として、ハードコートのような表面硬度が大変に高く、耐擦傷性に優れたものなどが開発されている。

【0007】ところが、柔軟性を有するものに付いて言えば、硬化性、耐摩耗性、耐溶剤性ならびに耐汚染性を併せ有するようにすることが困難とされていた。一般に、活性エネルギー線硬化型樹脂の硬化性、硬度および柔軟性などは、活性エネルギー線により、直接ないしは間接的に反応する官能基が系内に生成する架橋点の濃度と、分子骨格構造とが大きく影響するものである。

【0008】こういった観点から、分子中に架橋点を形成する官能基を多く持たせることも、分子構造を硬いものにすることも、硬化性や硬度を高くすることとなり、ひいては、耐溶剤性も耐汚染性も良好となる。

【0009】しかしながら、このように塗膜の性質を硬いものに設計することによって、柔軟性、屈曲性ならびに伸度などは失われる処となり、とりわけ、後加工が必要なものと、フレキシブルな基材に対しては、およそ、使用が不向きであった。

【0010】また、架橋密度を低くしたり、分子骨格構造を柔らかいものにすれば、屈曲性や伸度などは得られるものの、どうしても、硬化性、耐溶剤性、耐汚染性、耐摩耗性ならびに耐擦傷性などは失われてしまって、使用に対しては、多大なる制限があるというのが、実状である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかるに、本発明者らは、前述した従来技術における課題に鑑み、屈曲性や伸度などの必要な用途に使用でき、しかも、硬化性、耐溶剤性、耐汚染性、耐摩耗性、耐擦傷性ならびに耐候性(耐光性)などの性質をも具備した、斬新なる形の紫外線硬化型樹脂組成物を提供することを目的とし、本発明の解決すべき課題として、掲げて、鋭意、研究を行った。

【0012】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上述した如き発明が解決しようとする課題に照準を合わせて、鋭意、検討を重ねた結果、一分子中に少なくとも1個の(メタ) アクリロイル基と水酸基とを併せ有する化合物と、特定のポリカーボネートジオールと、イソシアヌレート構造を有するポリイソシアネートとを反応させて得られる樹脂という特定のウレタンアクリレートを含んで成る、とりわけ、硬化性、樹脂硬化後の耐擦傷性、耐汚染性、屈曲性ならびに耐光性などに優れる紫外線硬化型樹脂組成物を見出すに及んで、ここに、本発

明を完成させるに至った。

【0013】すなわち、本発明は、ポリカーボネート変性ポリウレタンアクリレートという特定の紫外線硬化型ウレタン(メタ) アクリレート系樹脂組成物を提供しようとするものであって、該ウレタン(メタ) アクリレートの必須構成物質として、それぞれ、一分子中に少なくとも1個の(メタ) アクリロイル基と水酸基を併せ有する化合物(a-1)と、分子量が300~3,000なる範囲内のポリカーボネートジオール(a-2)と、イソシアヌレート構造を有するポリイソシアネート(a-3)を用い、これらの必須構成物質を反応させて得られる樹脂〔以下、樹脂(A)ともいう。〕と、(メタ) アクリロイル基と光によってラジカルを発生する基とを併せ有する化合物〔以下、化合物(B)ともいう。〕、いわゆる変性光開始剤とを必須成分として含んで成る、紫外線的作用によって架橋硬化しうる硬化型樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0014】ここにおいて、該ウレタンアクリレートの必須構成物質として用いられる一分子中に少なくとも1個の(メタ) アクリロイル基と水酸基を併有する化合物(a-1)としては、公知慣用のものが使用できるが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するととどめれば、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレートまたはグリシジルメタクリレートー(メタ) アクリル酸付加物、

【0015】上掲された如き、各種の水酸基を有する(メタ) アクリレート化合物と、ε-カプロラクトンとの開環反応物などである。また、上記したポリカーボネートジオール(b-2)として特に代表的なもののみを例示するととどめれば、ジフェニルカーボネート、ビスクロロフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、フェニルトルイルーカーボネート、フェニルクロロフェニルカーボネートもしくは2-トリル-4-トリルカーボネート、またはジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネートのような、ジアリールないしはジアルキルカーボネートと；

【0016】エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ジクロロネオペンチルグリ

コール、ジブロモネオペンチルグリコール、ヒドロキシ  
 ビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘ  
 キサンジメチロール、1, 4-シクロヘキサンジオール、  
 トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、  
 グリセリン、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオ  
 ール、ペンタエリスリトール、スピログリコール、トリ  
 シクロデカンジメチロール、水添ビスフェノールA、

【0017】または「ニューコール PM-870I  
 L、BA-E4、BA-EPもしくはBA-PG」〔日  
 本乳化剤(株)製の、ビスフェノールAのエチレンオキ  
 サイドもしくはプロピレンオキサイド付加物〕、あるいは、  
 上掲された如き、各種のポリオールと、下記する如  
 きポリカルボン酸との反応生成物のようなポリエステル  
 ジオールなどとのエステル交換反応によって得られるも  
 のなどで代表されるポリオール類との反応によって得ら  
 れる部類のカーボネート誘導体などである。

【0018】ここでいう上記ポリカルボン酸としては、  
 勿論、公知慣用の各種のカルボン酸、またはそれらの酸  
 無水物が使用できるが、それらのうちでも特に代表的な  
 もののみを例示するにとどめれば、マレイン酸、フマル  
 酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル  
 酸、ヘット酸、ハイミック酸、クロレンジック酸、ダ  
 イマー酸、アジピン酸、こはく酸、アルケニルこはく  
 酸、セバチン酸、アゼライン酸、2, 2, 4-トリメチ  
 ルアジピン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、  
 テレフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、2-  
 カリウムスルホテレフタル酸、イソフタル酸、5-ナ  
 トリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソ  
 フタル酸、またはジメチル-ないしはジエチルエステル  
 の如き、5-ナトリウム-スルホイソフタル酸のジ-低  
 級アルキルエステル類、あるいは、オルソフタル酸、4-  
 スルホフタル酸、1, 10-デカメチレンジカルボン  
 酸、ムコン酸、しゅう酸、マロン酸、グルタン酸、トリ  
 メリット酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラブロムフタ  
 ル酸、メチルシクロヘキサトリカルボン酸もしくはピ  
 ロメリット酸、またはこれらの酸無水物などが挙げられ  
 る。

【0019】当該ポリカーボネートジオール(a-2)  
 としては、ウレタンアクリレートの主鎖骨格として組み  
 入れる場合には、分子量が300以上、さらに、アプリ  
 ケーションの面からすれば、3,000以下のものが好  
 ましい。

【0020】該ウレタン(メタ)アクリレートのウレタ  
 ン結合は、前述の一分子中に少なくとも1個の(メタ)  
 アクリロイル基と水酸基をもつ化合物(a-1)と、ポリ  
 カーボネートポリオール、就中、ポリカーボネートジ  
 オール(a-2)中の水酸基成分とイソシアネート化合  
 物との反応によって得られるが、かかるイソシアネート  
 化合物としては、イソシアヌレート化せしめた形のポリ  
 イソシアネートが好適である。

【0021】また、イソシアヌレート化せしめた形のポ  
 リイソシアネートとイソシアネート化合物とを併用して  
 もよいことは、勿論であり、かかるイソシアネート化合  
 物として代表的なもののみを例示するにとどめれば、ジ  
 シクロヘキシルメタンジイソシアネートもしくはイソホ  
 ロンジイソシアネートの如き、各種の脂環式ジイソシア  
 ネート化合物；またはヘキサメチレンジイソシアネート  
 もしくはリジンジイソシアネートの如き、各種の脂肪族  
 ジイソシアネート化合物；水添キシリレンジイソシア  
 ネートもしくは水添ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソ  
 シアネートの如き、各種の化合物などが挙げられる。

【0022】さらに、前記した(メタ)アクリロイル基  
 と光によってラジカルを発生する基とを併有する化合物  
 (B)とも言うべき、いわゆる変性光開始剤としては、  
 特開昭63-254105号公報に記載されている共反  
 応性光重合開始剤などが使用できるが、工業的に入手可  
 能なものとしては、「ダロキュア 2959」〔メルク  
 社製の4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル-2-  
 (2-ヒドロキシ)プロピルケトン〕などが代表例で  
 ある。

【0023】また、ベンゾフェノン誘導体として、反応  
 基を有する化合物を有するようなものも使用できるが、  
 それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにと  
 どめれば、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ベンゾフ  
 エノンテトラカルボン酸二無水物またはベンゾフェノン  
 テトラカルボン酸アルキルエステルなどである。

【0024】ところで、当該変性光開始剤たる化合物  
 (B)中に(メタ)アクリロイル基を導入せしめること  
 によって、さらに一層、硬化性ならびに塗膜物性などを  
 改質することが可能である。

【0025】こうした代表例として、末端にカルボキシ  
 ル基、水酸基、イソシアネート基またはエポキシ基など  
 のような反応性を有する官能基を持った(メタ)アクリ  
 レート化合物が挙げられる。

【0026】それらのうち、まず、カルボキシル基含有  
 の(メタ)アクリレートとしては、(メタ)アクリル酸  
 が代表的なものであり、(メタ)アクリル酸とε-カプ  
 ロラクトン開環物や、水酸基含有(メタ)アクリレート  
 と無水コハク酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸ま  
 たは無水ピロメリット酸の如き、各種の酸無水物との開  
 環物などを挙げる事が出来る。

【0027】次いで、水酸基を含有する(メタ)アクリ  
 レートとしては、すでに、掲げられたような化合物が使  
 用できる。また、イソシアネート基含有の(メタ)アク  
 リレートとしては、「カレンズMOI」〔昭和電工  
 (株)製の2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネ  
 ート〕、上掲の水酸基含有の(メタ)アクリレートとポ  
 リイソシアネート化合物との反応物にして活性イソシア  
 ネート基含有のウレタン(メタ)アクリレートなどを挙  
 げることが出来る。

【0028】さらに、エポキシ基含有の（メタ）アクリレートとしては、グリシジル（メタ）アクリレート類、またはカルボキシル基含有の（メタ）アクリレートとポリグリシジル化合物との反応により得られる化合物などを挙げることが出来る。

【0029】また、こうした変性光開始剤（B）中に、ポリシロキサン構造を導入せしめることによって、表面外観および表面硬化性や摩擦抵抗などを、さらに一層、良好なものにすることができる。

【0030】こうしたシロキサン構造の導入方法としては、末端が水酸基、アミン、エポキシ、アルコキシシランまたはチオールなどのような反応性の官能基で変性されたポリシロキサンを、上記の変性光開始剤と反応せしめるか、あるいは、該変性光開始剤の合成時に反応せしめればよい。

【0031】この反応には、水酸基とイソシアネート基との反応、水酸基とカルボキシル基との反応、イソシアネート基とアミノ基との反応、イソシアネート基とカルボキシル基との反応、エポキシ基とアミンとの反応、エポキシ基とカルボキシル基との反応、エポキシ基とチオール基との反応、あるいは、水酸基とシラノール基との反応などを使用することができる。

【0032】これらの種々の反応は、単独でも併用して行っても良く、目的の化合物が得られさえすれば、何ら、制約は受けない。また、ウレタン化反応によって、硬化塗膜の機械物性、就中、靱性などを付与することが可能である。

【0033】ここで言うウレタン化反応とは、水酸基とイソシアネート基との重縮合のことを指称し、水酸基含有シロキサン化合物、水酸基含有光重合開始剤化合物または水酸基含有（メタ）アクリレート化合物、あるいは、イソシアネート基含有（メタ）アクリレート化合物を、ポリイソシアネート化合物や、その他の水酸基含有化合物（ポリオール）と反応させることによって、目的とするウレタン結合含有の化合物を得ることが出来る。

【0034】そして、前記ポリカーボネート系ウレタンアクリレート（A）と当該変性光開始剤（B）とは、該ウレタンアクリレート（A）の30～90部と、当該変性光開始剤（B）の1～20部とからなる割合であることが、特に望ましい。

【0035】本発明の紫外線硬化型樹脂組成物には、さらに必要に応じて、他の成分を加えることが可能である。これらの他の成分として、溶剤、反応性希釈剤、光（重合）開始剤、ポリマー、重合禁止剤、酸化防止剤、分散剤、界面活性剤、無機充填剤、無機顔料、または有機顔料など加えることが出来る。

【0036】溶剤として特に代表的なもののみを例示するととどめれば、トルエンもしくはキシレンの如き芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンもしくはシクロヘキサノンの如きケトン類；酢酸

メチル、酢酸エチルもしくは酢酸ブチルの如きエステル類；メタノール、エタノール、プロパノールもしくはブタノールの如きアルコール類；ヘキサン、ヘプタンの如き脂肪族炭化水素類をはじめ、セロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ジメチルホルムアミドまたはテトラヒドロフランなどが挙げられる。

【0037】前記した反応性希釈剤（C）としては、単官能性のものから、多官能性のものまでが広く用いられるが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するに留めれば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン、1-ビニルイミダゾール、イソボルニル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフィリル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエン（メタ）アクリレート、1, 3-ブタンジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートまたはジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどである。

【0038】また、前記ポリカーボネート系ウレタンアクリレート（A）と反応性希釈剤（C）とは、該ウレタンアクリレート（A）の30～90部と、反応性希釈剤（C）の0～70部とからなる割合であることが、特に望ましい。

【0039】さらに、当該反応性希釈剤（C）として、脂肪族環状構造を有する単官能（メタ）アクリレートが、全反応性希釈剤中の20%以上を占めるものである場合には、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物としての硬化性ならびに塗膜物性などの面で卓効を奏することから、特に望ましい。

【0040】さらにまた、この脂肪族環状構造を有する単官能（メタ）アクリレートとして、イソボルニル（メタ）アクリレートが、本発明組成物の粘度、ならびに硬化塗膜の諸物性および皮膚刺激性などの面から、格段に有用なものである。

【0041】そして、以上に掲げられた、それぞれ、樹脂（A）と、化合物（B）との配合割合、あるいは、それぞれ、樹脂（A）と、化合物（B）と、反応性希釈剤（C）との配合割合としては、樹脂（A）の30～95部と、化合物（B）の1～20部と、反応性希釈剤（C）の0～70部となるようにするのが適切である。

【0042】本発明において、いわゆるエネルギー線として前記紫外線を用いて、本発明の樹脂組成物を硬化させる場合には、波長が1, 000～8, 000オングス

トロームなる紫外線によって、解離ラジカルを発生するような光（重合）開始剤を使用すべきであり、かかる光（重合）開始剤としては、上掲の変性光開始剤のもののほかにも、公知慣用のものが、いずれも併用できるが、そのうちでも代表的な例を挙げるとすれば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、ベンジン、ベンゾイン・ベンゾエート、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル類、ベンジル・ジメチルケタール、 $\alpha$ -アシロキシムエステル、チオキサントン類、アンスラキノン類およびそれらの各種誘導体などである。

【0043】また、こうした光（重合）開始剤に、公知慣用の光増感剤をも併用することができるが、かかる光増感剤として特に代表的なもののみを例示するに留めれば、アミン類、尿素類、含硫黄化合物、含磷化合物、含塩素化合物またはニトリル類もしくはその他の含窒素化合物などである。

【0044】前述のポリマーとしては、飽和ないしは不飽和の、いずれのものでもよいが、当該ポリマーは、硬化塗膜の物性などの改質、あるいは、コストの低減を目的として添加することが出来る。

【0045】その例としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹体、ポリビニルブチラール樹脂、繊維素系樹脂または塩素化ポリプロピレンなどを挙げることが出来る。

【0046】前述の無機充填剤として代表的なものには、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、クレイ、炭酸バリウム、石膏、アルミナ白、シリカ、珪酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカパウダー、コロイダルシリカ、アスベスト粉末、水酸化アルミニウム、ステアリン酸亜鉛の如き体質顔料；黄鉛、ジnkクロメートもしくはモリブデート・オレンジの如きクロム酸塩、紺青の如きフェロシアン化物、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ、酸化鉄、炭化クロムグリーンの如き金属酸化物、カドミウムイエロー、カドミウムレッドもしくは硫化水銀の如き金属硫化物、セレン化物もしくは硫酸鉛の如き硫酸塩、群青の如き珪酸塩、あるいは炭酸塩、コバルト・バイオレットもしくはマンガン紫の如き磷酸塩またはアルミニウム粉、亜鉛末、真鍮粉、マグネシウム粉、鉄粉、銅粉もしくはニッケル粉の如き金属粉、さらには、カーボンブラックなどの無機顔料；あるいは、アゾ顔料、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーンの如き銅フタロシアニン系顔料またはキナクリドン系顔料のような有機顔料などがある。

【0047】かくして得られる本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、通常は、そのまま、上掲した如き紫外線を照射させて硬化せしめれば良い。本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、塗料用、表面改質材用または印刷インキ用として使用することができるものであり、極めて実用性の高いものである。

【0048】

【実施例】次に、本発明を参考例、実施例、比較例および試験結果例により、一層、具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。以下において、部および％は特に断りのない限りは、すべて重量基準であるものとする。

【0049】参考例 1（ポリカーボネート変性ポリウレタンアクリレートの調製例）

温度計、攪拌器およびコンデンサーを備えたフラスコに、イソシアヌレート化せしめた形のヘキサメチレンジイソシアネートとしての「バーノック DN-901S」〔大日本インキ化学工業（株）製品〕の110gとメチルエチルケトン（MEK）の150gとを仕込み、均一に攪拌したのち、「ブラクセル CD220HL」〔ダイセル化学工業（株）製のポリカーボネートジオール〕の200gを加えて、80℃で2時間の反応を行った。

【0050】次に、2-ヒドロキシエチルアクリレートの48gを添加し、同温度で、さらに2時間の反応を行い、目的とするポリカーボネート変性ポリウレタンアクリレートを得た。以下、これを樹脂（A-1）と略記する。

【0051】参考例 2（同上）

温度計、攪拌器およびコンデンサーを備えたフラスコに、「バーノック DN-901S」の54.7g、ヘキサメチレンジイソシアネートの16.8gおよびメチルエチルケトンの150gを仕込み、均一に攪拌したのち、「ブラクセルCD210PL」〔ダイセル化学工業（株）製のポリカーボネートジオール〕の100gを加え、80℃で2時間反応を行った。

【0052】次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレートの34.8gを添加し、同温度にて、さらに2時間の反応を行い、目的とするポリカーボネート変性ポリウレタンアクリレートを得た。以下、これを樹脂（A-2）と略記する。

【0053】参考例 3（同上）

温度計、攪拌器およびコンデンサーを備えたフラスコに、「バーノック DN-901S」の55.0gおよびメチルエチルケトンの150gを仕込み、均一に攪拌したのち、「カルボジオール C-700」〔東亜合成化学工業（株）製のカーボネートジオール〕の70gを加え、80℃で2時間の反応を行った。

【0054】次に、「TONE M-100」（ユニオンカーバイド社製のカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート）の134gを添加し、同温度で、さらに2時間の反応を行って、目的とするポリカーボネート変性ポリウレタンアクリレートを得た。以下、これを樹脂（A-3）と略記する。

【0055】参考例 4（同上）

温度計、攪拌器およびコンデンサーを備えたフラスコ

に、「バーノック DN-901S」の110g、イソボロニルアクリレートの50g、カルビトールアクリレートの50gおよびヘキサメチレンジアクリレートの30gを仕込んで均一に攪拌した処へ、「カルボジオール C-700」の70gを加え、80℃で2時間の反応を行った。

【0056】次いで、「TONE M-100」の135gを添加して、同温度で、さらに2時間の反応を行って、目的とするポリカーボネート変性ポリウレタンアクリレートを得た。以下、これを(A-4)と略記する。

【0057】参考例 5 (ウレタンアクリレートの調製例)

温度計、攪拌器およびコンデンサーを備えたフラスコに、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)の100gとMEKの50gを仕込み、60℃に昇温し、均一に攪拌したMDIが溶解した処へ、「PEG 600」〔日本油脂(株)製のポリエチレングリコール〕の60gを加え、80℃で2時間の反応を行った。次に、2-ヒドロキシエチルアクリレートの25gを添加し、同温度で、さらに2時間の反応を行って、対照用の化合物(A'-1)を得た。

【0058】参考例 6 (変性光開始剤の調製例)

フラスコに、「バーノック DN-901S」の55gと、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-(2-ヒドロキシ)プロピルケトン(メチルエチルケトンで50%に希釈した溶液)の45gと、2-ヒドロキシプロピルアクリレートの13gとを仕込んで、攪拌しながら、80℃で4時間のあいだ反応を行った。その後は、赤外スペクトルによりイソシアネート基の特性吸収が無くなったことを確認して、目的とする光重合開始剤としての、アクリロイル基含有の変性光開始剤を得た。以下、これを化合物(B-1)と略記する。

【0059】参考例 7 (同上)

フラスコに、「バーノック DN-901S」の55gと、水酸基価が112mg-KOH/gなるビス(2-ヒドロキシエトキシプロピル)ポリジメチルシロキサン(50g)とを仕込んで、攪拌しながら、80℃で4時間に亘る反応を行い、次いで、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-(2-ヒドロキシ)プロピルケトン(メチルエチルケトンで50%に希釈した溶液)の45gと、2-ヒドロキシプロピルアクリレートの13gを添加して、攪拌しながら、80℃で4時間の反応を行った。

【0060】しかるのち、赤外スペクトルによりイソシ

アネート基の特性吸収が無くなったことを確認して、目的とするシロキサン結合含有の光重合開始剤として、アクリロイル基含有の変性光開始剤を得た。

【0061】以下、これを化合物(B-2)と略記する。

参考例 8 (同上)

フラスコに、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートの52.4gと、水酸基価が50mg-KOH/gなる2-ジメチロールブトキシプロピルメチルポリジメチルシロキサンの224gとを仕込み、攪拌しながら、80℃で4時間のあいだ反応させ、次いで、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-(2-ヒドロキシ)プロピルケトン(メチルエチルケトンで50%に希釈した溶液)の45gと、ペンタエリスリトールトリアクリレートの30gとを添加し、攪拌しながら、80℃で4時間のあいだ反応を行った。

【0062】しかるのち、赤外スペクトルによりイソシアネート基の特性吸収が無くなったことを確認して、目的とするシロキサン結合含有の光重合開始剤として、アクリロイル基含有の変性光開始剤を得た。

【0063】以下、これを化合物(B-3)と略記する。

参考例 9 (同上)

フラスコに、エポキシ価が490g/モルなるビス〔3-(オキシラニルメトキシ)プロピル〕ポリジメチルシロキサンの98gと、アクリル酸の15gを仕込み、100℃にて10時間反応を行った。

【0064】次に、イソホロンジイソシアネートの45gを添加して、80℃で6時間の反応を行った。しかるのち、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-(2-ヒドロキシ)プロピルケトン(メチルエチルケトンで50%に希釈した溶液)の95gを添加し、攪拌しながら、80℃で4時間の反応を行った。

【0065】その後は、赤外スペクトルによりイソシアネート基の特性吸収が無くなったことを確認して、目的とするシロキサン結合含有の光重合開始剤として、アクリロイル基含有の変性光開始剤を得た。

【0066】以下、これを化合物(B-4)と略記する。

実施例 1~6

下記の配合表に従って、目的とする紫外線硬化性塗料を作製した。

【0067】

【表1】



第 1 表 (1)	実施例 1	実施例 2	実施例 3
樹 脂 (A-1)	100	100	
” (A-2)			100
化 合 物 (B-1)	15		
” (B-2)		15	
” (B-3)			15

【0068】

【表2】

第 1 表 (2)	実施例 4	実施例 5	実施例 6
樹 脂 (A-3)	100		
” (A-4)		100	100
化 合 物 (B-2)		15	
” (B-4)	15		15

## 【0069】実施例 7

ポリカーボネート変性ポリウレタンアクリレートたる樹脂 (A-4) の100部に対して、「ダロキュア ZL 13331」〔メルク社製の4- (2-アクリロイルオキシエトキシ) フェニル- (2-ヒドロキシ-2-プロピル) ケトン〕の3部を添加して、均一に混合せしめた。

## 【0070】比較例 1

対照用のウレタンアクリレートたる化合物 (A'-1) の100部に対して、ベンジルジメチルケタールの3部を添加して、均一に混合せしめた。

## 【0071】比較例 2

トリメチロールプロパントリアクリレートの50部、カルピトールアクリレートの30部、ヘキサメチレンジアクリレートの20部、ベンジルジメチルケタールの3部を添加して、均一に混合せしめた。

## 【0072】試験結果例 1

各実施例および比較例で得られた、それぞれの紫外線硬化樹脂組成物を、各別に、ガラス板上に、乾燥膜厚が約100ミクロン ( $\mu\text{m}$ ) となるように、パーコーターにて塗布せしめた。

【0073】次いで、実施例1~4ならびに比較例1および2については、予備乾燥を、80℃で10分間行っ

たのちに、一方、実施例5および6については、塗料の塗布後に、それぞれ、80Wの高圧水銀灯で、1,000マイクロ・ジュール/平方センチメートルなる強度の紫外線照射を行った。

【0074】しかるのち、かくして得られた、それぞれの塗装板について、紫外線照射直後の臭気を行うと同時に、摩耗輪「CS-10F」を用い、500gなる荷重で、100回のテーパー摩耗試験を行い、ヘイズの変化 ( $\Delta\text{HAZE}$ ) を測定した。

【0075】また、塗膜単体の50%伸張試験を行って、塗膜の外観を観察した。さらに、硬化塗膜について、「大阪ダイヤ1号」での引掻き試験を行った。それらの結果は、まとめて、第2表に示す。

## 【0076】試験結果例 2

参考例1と同様にして硬化させた、それぞれの塗膜を、各別に、100℃で、1,000時間の耐熱試験を行うと同時に、「耐光性スーパーフェードメーター」を用いて、膜面温度が83℃で、1,000時間 (ガラス面照射) したのちの耐久試験後のテーパー摩耗性の試験を行って、ヘイズの変化を測定した。それらの結果は、まとめて、第3表に示す。

## 【0077】

【表3】

第 2 表

	表面硬化性	臭気	$\Delta$ HAZE	伸張試験	引掻き試験
実施例 1	1	なし	2.8	○	700 g
2	1	なし	3.2	○	650 g
3	1	なし	3.1	○	750 g
4	1	なし	3.3	○	600 g
5	1	なし	3.0	○	600 g
6	1	なし	2.8	○	650 g
7	1	なし	3.6	○	600 g
比較例 1	5	あり	15.8	○	10 g
2	2	あり	25.4	×	10 g

【0078】

【表 4】

第 3 表

	$\Delta$ HAZE	伸張試験	引掻き試験
実施例 1	3.5	○	700 g
2	4.2	○	600 g
3	4.3	○	700 g
4	4.6	○	550 g
5	3.8	○	600 g
6	3.5	○	600 g
7	4.8	○	600 g
比較例 1	膜面が不均一にて測定不能		
2	29.9	×	10 g

【0079】

【第 2 表および第 3 表の脚注】

表面硬化性………80w/cmなる高圧水銀灯から15cmの距離を隔てて紫外線を照射し、10m/分なるラインスピードで以て、タックフリーになるパス回数を以て表示

臭 気………80w/cmなる高圧水銀灯から15cmの距離を隔てて紫外線を照射し、10m/分なるラインスピードで以て、1パスしたのちの塗膜の臭いを、「ある」、「なし」で以て表示

$\Delta$ HAZE………テーパー摩耗試験の前後におけるヘイズの変化値を、百分率(%)で以て表示

伸張試験………50%伸張試験による塗膜外観(目視

判定)を、「○」、「×

○………歪も破断もなく、塗膜には、何らの欠陥も認められない場合

×

引掻き試験………「大阪ダイヤ1号」での引掻き許容荷重、24時間後の塗膜の傷、破れならびに歪などが発生するまでの最大荷重で以て表示

【0080】

【発明の効果】第2表ならびに第3表の結果からも明かのように、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、とりわけ、硬化性、耐摩耗性、耐擦傷性ならびに耐候性(耐光性)などに優れる塗膜を与えるものであることが知れよう。